

PATENTS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**Applicant(s):** Rendian Zhao et al.**Examiner:** Unassigned**Serial No:** 09/837,788**Art Unit:** Unassigned**Filed:** April 18, 2001**Docket:** 14512**For:** A PROCESS FOR CONTINUOUSLY
REGENERATING CATALYST
PARTICLES**Dated:** July 17, 2001

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231

PERFECTION OF PRIORITY UNDER 37 C.F.R. §1.55(a)

Sir:

Applicants claims priority, under 35 U.S.C. §119 based on the Chinese Patent
Application 00105687.5, filed April 18, 2000. Applicants perfect this claim for priority by

CERTIFICATE OF MAILING UNDER 37 C.F.R. §1.8(a)

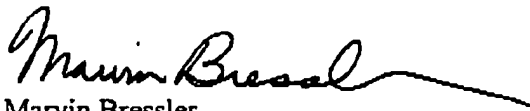
I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States
Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for
Patents, Washington, D.C. 20231, on July 17, 2001.

Dated: July 17, 2001

Janet Grossman

submitting herewith a copy of Chinese Patent Application 00 1 05687.5 certified by the
Chinese Patent Office.

Respectfully submitted,



Marvin Bressler
Registration No. 25,132
Attorney for Applicants

Scully, Scott, Murphy & Presser
400 Garden City Plaza
Garden City, New York 11530
516-742-4343
MB:ml

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 日: 2000 04 18

申 号: 00 1 05687.5

申 别: 发明专利

发 名称: 一种催化剂连续再生方法

申 人: 中国石油化工集团公司; 中国石油化工集团公司石油化工
科学研究院

发 设计人: 赵仁殿; 赵志海; 王瑾; 张兰新; 师峰; 付锦晖



中华人民共和国
国家知识产权局局长

姜颖

2001 年 4 月 19 日

权 利 要 求 书

C

1、一种催化剂连续再生方法，待生催化剂在再生器内向下依次经过第一烧炭区、第二烧炭区、氧氯化区和焙烧区，其特征在于待生催化剂在第一烧炭区与来自第二烧炭区的再生气体、补充的干燥空气和惰性气体进行逆流接触，烧炭后的再生气体从第一烧炭区出再生器，经净化处理后返回第二烧炭区，与来自第一烧炭区的催化剂进行逆流接触。

2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的第一烧炭区可以是圆筒状，也可以是内筛网直径自上而下减小的圆筒。

3、按照权利要求 2 的方法，其特征在于所述的内筛网直径可以自上而下呈线性逐渐减小，其最小直径占最大直径的 60~90%。

4、按照权利要求 2 的方法，其特征在于所述的内筛网直径可以自上而下在第一烧炭区高度的 40~60%处减小，下部直径占上部直径的 60~90%。

5、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的第二烧炭区呈圆筒状。

6、按照权利要求 1 的方法，其特征在于再生气体可以离心或向心方式径向流经催化剂床层。

7、按照权利要求 1 的方法，其特征在于再生器的操作绝压为 0.3~0.9 兆帕。

8、按照权利要求 1 的方法，其特征在于进入第二烧炭区的再生气体水含量为 10~200ppmv。

9、按照权利要求 1 的方法，其特征在于第一、二烧炭区内再生气体的入口氧含量为 0.2~1.0v%。

10、按照权利要求 1 的方法，其特征在于进入第一烧炭区的再生气体温度为 410~480℃。

11、按照权利要求 1 的方法，其特征在于进入第二烧炭区的再生气体温度为 480~520℃。

说明书

一种催化剂连续再生方法

本发明涉及一种烃转化催化剂的再生方法，更具体地说，是一种催化剂连续再生方法。

催化重整是生产高辛烷值汽油、芳烃和副产氢气的重要工艺，发生的化学反应有脱氢反应、环化脱氢反应、异构化反应、裂化反应及生焦反应等，其中生焦反应生成的焦炭沉积在催化剂的表面上，使催化剂的活性下降，需经过再生过程使催化剂的活性得以恢复。再生过程一般包括烧炭、氯化更新、干燥和还原等过程。烧炭过程是用含氧气体烧除催化剂上沉积的焦炭，同时带走燃烧放出的热量。氯化更新过程是补充催化剂上流失的氯组元，同时使催化剂上的活性金属组分被氧化并均匀分布在催化剂的载体表面。干燥过程除去催化剂中所含的水分。还原过程是在氢气的氛围内使氧化态的金属活性组元还原。

目前，工业上的连续重整再生器烧炭区的主体结构是采用径向床层，催化剂在环形结构床层内依靠重力以缓慢的速度向下移动，含氧再生气体与催化剂顺流沿径向通过催化剂床层，从而实现连续烧炭过程。

连续重整催化剂的使用寿命主要取决于其比表面积下降的速率，而影响其比表面积下降的主要因素是再生气体的湿度、再生温度和催化剂在高温区停留时间。O.Clause 等人在“Continuing Innovation in Cat Reforming”（1998 NPRA, AM-98-39）中指出，随着再生气体中水含量的降低，催化剂的比表面积损失减少。从反应系统来的含碳待生催化剂吸附的极少量油气和催化剂上沉积的焦炭，在燃烧过程中会生成大量的水气，从而使再生气体具有较高的水含量，又由于烧炭过程是在高温环境下进行的，高温含水的环境会对催化剂的物理性能有不利的影 响，造成催化剂比表面积的损失和铂晶粒聚集，影响催化剂的活性，同时大量水气的存在还会加快催化剂上酸性组分-氯组元的流失。

对于径向烧炭床层来说，由于在床层入口处，催化剂具有较高的碳含量，当与横向通过催化剂床层的含氧再生气体接触时，烧炭放出的大量热量，而且逐渐向内筛网处聚集，致使在床层上部的温度升高，而在床层的下部由于催化剂上的碳含量较低，烧炭放出的热量减少，床层的温升较小。所以对于整个床层来说，径向床层具有温度分布

000410

6

不合理的缺点，床层上部的高温区易给催化剂的性能带来不利的影响，而下部床层温度较低，还有进一步提高烧炭能力的潜力，因此适当地调节床层内的温度分布对保护催化剂的性能，延长催化剂的使用寿命将有积极的作用。

早期连续重整再生器烧炭区的形式为一段条形结构，如 USP3,692,496、USP3,725,249、USP3,761,390 和 USP3,838,038 提供的再生工艺中，催化剂在条形空间内依靠重力缓慢向下移动，再生气体从床层的一侧引入，从另一侧引出，经碱洗及再生风机后回再生器烧炭区循环使用，烧炭所需的氧气由氯化区过来的一部分含氧气体补充。由于上述专利再生气体循环回路中没有干燥系统，再生气体中的水含量较高，从而影响催化剂的使用寿命。

USP4,578,370 和 CN86102807A 提供的热法再生工艺中，再生器的烧炭区为一段径向床层结构，催化剂在环形空间内依靠重力缓慢向下移动，烧炭区外筛网处的气体空间分成两部分，再生气体在中心管汇合后引出再生器，少量放空后经过再生风机，而后分成两股，其中一股经空冷器、加热器后进入上部烧炭段，另一股直接进入下部烧炭段。再生气体的循环回路中不设干燥系统，再生气体中的水含量是靠补充空气和再生气体的放空来调节，最终稳定到一平衡值，再生气体中的水含量始终维持在一个较高的水平，对催化剂的性能带来了不利的影响。

USP4,859,643 和 USP5,277,880 提供的再生工艺中，再生器的烧炭区为锥形结构，不同的轴向位置处，床层具有不同的厚度，可以改善沿床层轴向位置的气体分布，上部床层较薄，分配的气量较大，下部床层较厚，分配的气量较少，较好地满足不同轴向位置对氧气的需要，同时催化剂在床层上部高温区的停留时间减小。但再生气体的循环回路中不设干燥系统，再生气体中具有较高的水含量。

USP4,880,604 和 USP4,977,119 提供的热法再生工艺中，再生器的烧炭区为一段条形结构，催化剂在条形空间内依靠重力缓慢向下移动，外筛网的上部和下部具有不同的开孔率，从而使再生气体沿轴向有不同的分布，上部床层分配的气量较大，下部床层分配的气量较小，有利于满足不同轴向位置对氧气的需要。但再生气体的循环回路中不设干燥系统，再生气体中具有较高的水含量。

在上述专利所介绍的大多数工艺中，再生循环气体都具有较高的水含量，催化剂的再生烧炭过程是在高温、高水含量环境下完成的，这种高

000418

高水含量环境很容易造成催化剂比表面积的损失,从而使催化剂的使用寿命缩短。而且,普遍存在径向床层上部内筛网处温度较高的问题,虽然 USP4,859,643、USP5,277,880、USP4,880,604 和 USP4,977,119 提出了锥形结构床层和不同开孔率的床层结构,增加了上部床层所需的氧气量,但同时提高了上部床层内筛网附近的温度,因此并没有解决径向床层温度分布不合理的问题。

USP5,034,117 和 CN1045411A 提供的干法再生工艺中,把再生器烧炭区的催化剂床层分成两段,每段床层具有相同的结构尺寸,两段床层再生气体的入口条件有所不同,第二段床层再生气体的入口温度高于第一段床层,通过向两段床层之间的空间内补充空气,使两段床层具有各自所要求的氧含量。再生气体依次经过第一烧炭段、第二烧炭段后引出再生器,与氧氯化区出口气体混合后进入洗涤、干燥系统,经循环压缩机返回再生器的第一烧炭段。由于再生循环回路中设置了干燥系统,虽再生循环气体进入再生器中的水含量较低,但是再生气体经过第一烧炭段后随即进入第二烧炭段,待生催化剂携带的少量烃类和炭中的氢在上部第一烧炭段燃烧反应生成的水气随之进入下部第二烧炭段,使催化剂在第二烧炭段处在高温和较高的水含量的环境下,导致催化剂比表面积较快降低,影响了催化剂的使用寿命。

综上所述,现有再生器烧炭区主要有两种形式:一种是两段径向床层及再生气体回路中设置干燥系统的形式,另一种是一段径向床层及再生气体回路中不设置干燥系统的形式。前者由于上部床层烧炭过程中生成的水气随再生气体全部进入下部烧炭段,导致在较高水含量的环境下完成最终烧炭。后者再生气体中具有更高的水含量,且床层上部内筛网附近具有较高的温度,烧炭过程是在高温、高水含量的环境下完成的。因此,就上述两种烧炭形式来说,都存在催化剂处于高温、高水含量环境的问题,从而影响催化剂的使用寿命。

本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种催化剂在较低温度的、低水含量环境下的连续再生方法。

本发明提供的方法是:来自移动床反应器的待生含碳催化剂在再生器中向下依次经过第一烧炭区、第二烧炭区、氧氯化区和焙烧区,待生催化剂在第一烧炭区与来自第二烧炭区的再生气体、补充的干燥空气和惰性气体进行逆流接触,烧炭后的再生气体从第一烧炭区出再生器,经净化处理后返回第二烧炭区,与来自第一烧炭区的催化剂进行逆流接触。

000418

本发明提供的方法是这样具体实施的:

再生器自上至下依次为第一烧炭区、第二烧炭区、氧氯化区和焙烧区。

来自移动床反应器的待生催化剂进入再生器,在第一烧炭区的环形空间内依靠重力缓慢向下移动,与来自第二烧炭区的再生气体、补充的干燥空气和惰性气体进行逆流接触,烧掉大部分焦炭的待生催化剂进入第二烧炭区与净化后的干燥再生气体进行逆流接触,烧掉剩余少量焦炭的待生催化剂依次经过氧氯化区进行氯化更新和补氯、在焙烧区内进行焙烧后出再生器。

干燥含氧再生气体由第二烧炭区底部引入,入口温度为 480~520℃,以离心或向心方式沿径向通过其催化剂床层,同时烧除催化剂上剩余的少量焦炭。从第二烧炭区床层出来的再生气体通过加入干燥空气补氧和干燥惰性气体降温至 410~480℃进入第一烧炭区,以离心或向心方式径向通过其催化剂床层,同时烧掉催化剂上大部分的焦炭,随后再生气体引出再生器,与氧氯化区出口气体混合,经过净化处理后,进入压缩机,增压后的干燥再生气体经加热至 480~520℃后返回第二烧炭区,形成闭路循环。每个烧炭区内再生气体的入口氧含量为 0.2~1.0v%,进入第二烧炭区的再生气体水含量为 10~200ppmv,再生器内操作绝压为 0.3~0.9 兆帕。

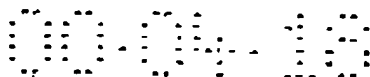
所述的第一烧炭区的形状可以是等直径的圆筒,也可以是变直径的圆筒。当第一烧炭区为变直径的圆筒时,外筛网直径不随高度变化,而内筛网直径可以自上而下呈线性逐渐减小,其最小直径占最大直径的 60~90%;内筛网直径也可以自上而下在第一烧炭区高度的 40~60%处减小,下部直径占上部直径的 60~90%。所述的第二烧炭区呈圆筒状。

所述的干燥空气从单独的空气压缩系统送来,干燥惰性气体既可以是外加的,也可以来自再生气体回路。

本发明所述的催化剂适用所有类型的烃转化催化剂,尤其适用于连续重整催化剂或含有其它助剂的双(多)金属催化剂。

下面结合附图以五种实施方式来具体说明本发明提供的方法,但本发明提供的方法并不局限于下述五种实施方式,设备和管线的形状与尺寸不受附图的限制,而是根据具体情况确定。

图 1~4 分别为本发明提供的方法第一至四种实施方式的流程示意图,图 5 和图 6 为本发明提供的方法在含有变径第一烧炭区的再生器中实施的



程示意图。

待生催化剂的烧炭可以在圆筒状的第一烧炭区和第二烧炭区中进行。

实施方式之一：

从反应器来的待生催化剂向下进入再生器的第一烧炭区，与来自第二烧炭区的含氧再生气体和外加的干燥空气和惰性气体进行逆流接触，烧掉大部分焦炭的待生催化剂进入第二烧炭区与干燥含氧再生气体进行逆流接触，烧掉剩余少量焦炭的催化剂依次经过氧氯化区进行氯化更新和补氯、在焙烧区内进行焙烧后出再生器。再生气体在烧炭区的流动方向为：循环再生气体从第二烧炭区底部进入由其内筛网形成的环形空间内，依次穿过第二烧炭区的内筛网、径向床层、外筛网后，进入由第一烧炭区内筛网形成的环形空间内，依次穿过第一烧炭区的内筛网、径向床层、外筛网后出再生器，净化后的再生气体循环回第二烧炭区底部。

如图 1 所示，第一种实施方式的流程如下：

待生催化剂经管线 1 进入再生器 2，通过多根分配管 3 进入圆筒状的第一烧炭区 4 的床层 4a，与分别来自第二烧炭区 7 的再生气体、管线 6 的干燥空气和管线 20 的干燥惰性气体逆流接触，烧除催化剂上的大部分积炭后，依靠重力缓慢向下移动经料腿 5 进入第二烧炭区 7 的床层 7a，与来自管线 19 的循环再生气体逆流接触，烧除催化剂上剩余积炭后，烧炭后的催化剂经料腿 8 进入氧氯化区 9（图中未标出含氯气体）、氯化更新后的催化剂经料腿 10 进入焙烧区 11 进行焙烧（图中未标出含氧气体），再生催化剂经管线 12 后出再生器 2。

循环再生气体经管线 19 从第二烧炭区 7 底部进入由其内筛网 7c 形成的环形空间内，穿过第二烧炭区 7 的内筛网 7c 进入径向催化剂床层 7a，与有少量积炭的催化剂接触，然后穿过外筛网 7b 后，进入第一烧炭区 4 的内筛网 4c 形成的环形空间内，穿过第一烧炭区 4 的内筛网 4c 进入径向催化剂床层 4a，与待生催化剂接触，然后穿过外筛网 4b 后出再生器 2，经管线 13 进入净化处理单元 14，净化后的气体经管线 15 进入压缩机 16，增压后的气体经加热器 18 加热后，经管线 19 循环回第二烧炭区 7 的底部。

实施方式之二：

待生催化剂向下进入再生器的第一烧炭区，与来自第二烧炭区的含氧再生气体和外加的干燥空气和惰性气体进行逆流接触，烧掉大部分焦炭的待生催化剂进入第二烧炭区与含氧再生气体进行逆流接触，烧掉剩余